

# 容量法测定土壤阳离子交换量的方法探讨

孙娟, 郑玉涛, 王保勤, 徐荣  
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

**摘要:**探讨了乙酸铵交换-容量法测定土壤阳离子交换量过程中影响测定结果的关键分析条件。试验结果表明,最佳分析条件是:土壤样品粒径为20目,土壤样品与乙酸铵溶液的固液比为2g:50mL,振荡频率为240r/min,振荡时间为4min,铵离子洗脱剂乙醇使用量为150mL(均分3次),水蒸气蒸馏的馏出液体积为120mL,用盐酸标准溶液容量法测定土壤阳离子交换量。结果表明,方法检出限为1.0cmol/kg,测定下限为4.0cmol/kg,代表性样品(pH值=5.69~8.13)测定结果的相对标准偏差为2.4%~4.6%(n=6),土壤标准样品测定结果与标准值相符,说明方法具有良好的适用性,能够满足国家土壤环境质量监测及农用地详查分析工作质量要求。

**关键词:**容量法;阳离子交换量;土壤

中图分类号:O655.22

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)04-0028-04

## Discussion on Determination of Cationic Exchange Capacity in Soil by Volumetric Method

SUN Juan, ZHENG Yu-tao, WANG Bao-qin, XU Rong

(Nanjing Environmental Monitoring Central Station, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** In this paper, the key analytical conditions were discussed which affected the determination results of the cationic exchange capacity in soil by ammonium acetate exchange-volumetric method. The test results showed that the optimal analytical conditions were: the size of the soil sample was 20 meshes by grinding, the solid-liquid ratio of soil sample and ammonium acetate solution was 2g:50 mL, the oscillation frequency was 240 r/min and the oscillation time was 4 min, the amount of ethanol used as an ammonium ion eluent was 150 mL which was divided into an average of three times, the distilled liquid volume was 120 mL which was distilled by steam. By the methods validation, the detection limit was 1.0 cmol/kg, the quantitative limit was 4.0 cmol/kg and the relative standard deviation was from 2.4% to 4.6% (n = 6) in representative samples which the pH was ranged from 5.69 to 8.13, at the same time, the results of soil standard samples are consistent with the standard values. Therefore, the method had excellent applicability, and can meet the quality requirement of national soil environmental monitoring and farmland investigation.

**Key words:** Volumetric method; Cationic exchange capacity; Soil

阳离子交换量是在一定环境条件下,可被土壤胶体吸附的钾、钠、镁、铝、氢离子等阳离子的总量<sup>[1-2]</sup>。它在一定程度上可以反映土壤的缓冲能力,是评价土壤保水保肥能力的重要依据<sup>[3-4]</sup>。土壤环境污染物的变迁与转化会对水环境、大气环境及生物体产生重要影响,准确及时地观测土壤阳离子交换量的变化规律,有助于掌握土壤环境对污染物的净化能力和污染负荷允许程度<sup>[5]</sup>,实现有效施肥、提高产品质量、保障生态环境可持续发展<sup>[6-8]</sup>。因此,国家生态环境部已将土壤阳离子交换量确定为土壤环境质量评价的条件指标<sup>[9-11]</sup>,现行标准《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ 332—2006)和《温室蔬菜产地环境质量评价

标准》(HJ 333—2006)的土壤环境质量评价中均强调了阳离子交换量是重金属限值判定的前提条件,规定了其分类评价的限值为5cmol/kg<sup>[12-13]</sup>。对照现行的《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243—1999)和《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》(NY/T 295—1995)标准方法<sup>[14-15]</sup>,在土壤样品与乙酸铵的固液比、洗脱剂乙醇使用量、振荡吸附洗脱、蒸馏条件等方面均缺乏细致统一的要求,未明确方法检出限、测定下限、准确度等质量控制方法特性指标,执行方法过程中容

收稿日期:2018-06-04;修订日期:2018-06-18

作者简介:孙娟(1983—),女,高级工程师,本科,从事环境监测理化分析与管理工作。

易导致测定结果出现明显差异。鉴于阳离子交换量对土壤环境质量监控的重要性,根据现行标准,选取具有代表性的实际样品与标准样品进行同步试验,研究影响测定结果准确性的关键分析条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

将土壤样品与 1 mol/L 乙酸铵溶液(pH 值 = 7.0)充分混匀并振荡交换吸附,使样品成为铵离子饱和土。过量的乙酸铵用乙醇洗净,后将土壤完全转移至蒸馏瓶中,混合适量的氧化镁和液体石蜡,采用水蒸气蒸馏,用硼酸溶液吸收馏出的氨,以盐酸标准溶液容量法定量并计算土壤阳离子交换量。

### 1.2 主要仪器与试剂

电子天平(SQP 系列,感量 0.01 mg,北京赛多利斯仪器系统有限公司);振荡器(ZP-500 型,圆周振荡,频率  $\geq 240$  r/min,上海华邻实业有限公司);离心机(TDZ5-WS 型,转速  $\geq 4\ 000$  r/min,100 mL 离心管,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);蒸馏仪(顺昕 6100 型,智能电热控温,CW-5200 冷凝装置,青岛顺昕电子科技有限公司);滴定器(Titrette<sup>®</sup> 50 mL,数字显示,德国普兰德公司);超纯水机(Milli-Q Reference 型,美国密理博公司)。

乙酸铵溶液(1 mol/L,称取 77.09 g 乙酸铵,纯水溶解并稀释至 1 L,用 1:1(V/V)氨水或乙酸调节 pH 值 = 7.0,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙醇溶液(无水乙醇,乙酸铵为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);纳氏试剂(将 134 g 氢氧化钾溶于 450 mL 纯水中,再将 20 g 碘化钾溶解于 50 mL 纯水中并加入 32 g 碘化汞溶解至饱和状态,缓慢混合氢氧化钾溶液和碘化汞溶液,氢氧化钾、碘化钾和碘化汞均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司或购买市售成品);液体石蜡(化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司);硼酸溶液[20 g/L,称取 20 g 硼酸溶于 900 mL 纯水中,加入 20 mL 甲基红-溴甲酚绿指示剂(称取 0.066 g 甲基红和 0.099 g 溴甲酚绿于玛瑙研钵中,加少量乙醇研磨至完全溶解后转移至烧杯中,加乙醇至 100 mL),纯水稀释至 1 L,硼酸为分析纯,国药集团化学试剂有限公司];硼砂溶液(0.05 mol/L,称取 2.382 5 g 硼砂经纯水溶解后定容至 250 mL,硼砂为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);盐酸溶液(0.05 mol/L,移取 4.5 mL 浓盐酸于 1 L 纯水中并混匀,盐酸为优级

纯,苏州晶瑞化学股份有限公司);标准物质(GBW07459、GBW07460、GBW07461、GBW07412a、GBW07415a、GBW07416a,土壤有效态成分分析,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所);石英砂(SiO<sub>2</sub>质量分数  $\geq 99\%$ ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用水(纯水,25 °C 下电阻率为 18.2 M $\Omega$ ·cm)。

### 1.3 乙酸铵交换

准确称取研磨至 20 目风干的土壤样品 2.0 g 于 100 mL 聚乙烯离心管中,沿壁缓慢加入 50 mL 浓度为 1 mol/L 的乙酸铵溶液,充分混匀后固定在圆周振荡器中,设定转速 240 r/min,振荡 4 min 后将离心管对称放入离心机管槽内,设置转速 4 000 r/min,离心 4 min 后弃去离心管上层溶液并保留下层试样。

### 1.4 铵离子洗脱

依次向载有下层固体试样的离心管中加入 50 mL 乙醇,按照 1.3 中圆周振荡与离心操作条件进行铵离子洗脱,重复操作 3 次后,取出 5 mL 最后一次乙醇洗脱液于试管中并加入 3 滴纳氏试剂,洗脱液不变黄表示试样中过量的铵离子已全部洗脱,否则应重复上述乙醇洗脱步骤。

### 1.5 蒸馏收集氨

用 80 mL 纯水分 3 次转移离心管内的试样至 250 mL 蒸馏烧瓶中,加入 2 mL 液体石蜡和 1 g 固体氧化镁,连接至样品加热槽,将冷凝吸收管接入盛有 25 mL 硼酸溶液的 250 mL 三角烧瓶中,纯水液封各个接口,接通主机电源,打开冷凝设备,设置水蒸气加热功率为 280 W,样品恒温为 80 °C,馏出液体积为 120 mL,溶液由酒红色变为绿色。

### 1.6 容量法定量

移取 25.00 mL 浓度为 0.05 mol/L 的硼砂溶液于 250 mL 三角烧瓶中,加入 2~3 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂,用配制好的盐酸溶液滴定硼砂溶液,颜色由绿色突变为酒红色,同步分析空白试样,标定盐酸标准溶液的即用浓度。用已标定的盐酸标准溶液滴定试样馏出液,待测液由绿色突变为酒红色,记录盐酸标准溶液的消耗量,扣除同步分析的空白滴定体积,容量法计算样品中的土壤阳离子交换量。

### 1.7 仪器的计量

滴定器和电子天平作为实验中的主要仪器设备,应依据国家计量检定规定,执行 1 次/年的计量

检定, 滴定器应具有合格的外观、密封性、容量允许误差和测量重复性结果<sup>[16]</sup>, 电子天平在规定范围内具备合格的示值误差与重复性结果<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙酸铵交换条件试验

乙酸铵溶于水能完全电离, 与土壤样品充分混

合后将大量阳离子交换出来, 选择合适的土壤粒径、土壤固液比能保证阳离子高效交换, 提高阳离子交换量测定结果的稳定性。分别在土壤粒径 10, 20, 60 和 100 目, 固液比 2 g:20 mL, 2 g:50 mL, 2 g:80 mL 条件下, 按照 1.3—1.6 步骤测定样品, 统计结果见表 1。

表 1 乙酸铵不同交换条件下测得阳离子交换量试验结果 ( $n=6$ )

类别	pH 值	固液比	10 目		20 目		60 目		100 目	
			测定均值/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	RSD/%	测定均值/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	RSD/%	测定均值/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	RSD/%	测定均值/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	RSD/%
砖红壤	4.95	2 g:20 mL	7.3	13.6	8.2	12.4	9.1	10.5	9.0	11.9
		2 g:50 mL	9.1	8.2	10.5	3.7	10.8	4.3	11.0	3.5
		2 g:80 mL	10.4	6.4	10.7	7.1	10.2	6.2	11.3	7.1
黄棕壤	6.88	2 g:20 mL	13.6	11.3	18.3	8.3	18.1	7.7	19.2	6.4
		2 g:50 mL	19.3	5.1	22.8	3.4	22.5	4.6	23.0	4.7
		2 g:80 mL	17.5	7.8	22.4	4.8	22.8	4.2	22.6	5.6
黑棕壤	8.49	2 g:20 mL	20.9	8.5	23.9	5.5	24.6	7.0	27.1	8.2
		2 g:50 mL	29.7	4.9	32.5	2.6	30.9	4.1	33.0	4.3
		2 g:80 mL	27.8	6.7	33.2	3.9	31.4	3.8	31.8	9.0

由表 1 可知, 3 种土壤样品测定结果的变化趋势基本一致, 随着土壤粒径逐渐变小, 阳离子交换量小幅增加, 粒径为 10 目的测定结果偏低且稳定性最差, 粒径为 60 目和 100 目因颗粒过细不利于试样转移且蒸馏过程中容易粘壁, 其测定结果的精密度不理想; 土壤取样量为 2 g 时, 随着乙酸铵溶液体积的增加, 阳离子交换量呈现递增趋势, 其中加入乙酸铵溶液 50 mL 与 80 mL 的测定结果趋于平衡, 但受到 100 mL 离心管的空间限制, 加入 80 mL 乙酸铵溶液不利于振荡交换操作, 多次测定结果的稳定性欠佳。综上, 选择土壤粒径为 20 目,

土壤与乙酸铵溶液固液比为 2 g:50 mL 作为乙酸铵交换土壤中阳离子的最佳试验条件。

### 2.2 乙醇洗脱剂的使用量

乙醇能与乙酸铵互溶, 并在受热情况下迅速挥发, 具备良好的洗脱剂特征, 为摸索乙醇洗脱剂的最佳使用量, 选择 6 种土壤标准样品 (pH 值 = 4.71 ~ 8.61) 和 3 种实际样品 (pH 值 = 5.69 ~ 8.13), 按照 1.3—1.6 步骤操作, 每次加入 50 mL 乙醇进行铵离子洗脱, 分别比较振荡洗脱 1—5 次后的测定结果, 见表 2。

表 2 不同乙醇洗脱剂使用量下测得阳离子交换量试验结果 ( $n=6$ )

洗脱次数	测定结果/( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )								
	GBW07416a	GBW07415a	GBW07412a	GBW07461	GBW07460	GBW07459	水稻土	园艺土	沙化土
1	23.3	28.7	30.2	22.6	21.4	24.9	32.4	48.1	23.9
2	19.5	21.0	24.7	20.3	13.9	17.5	20.8	40.8	12.7
3	10.2	19.4	21.0	19.9	10.0	13.9	15.2	36.7	7.4
4	10.1	19.1	21.2	19.7	9.9	13.5	15.0	36.4	7.5
5	10.1	19.2	20.9	19.9	9.7	13.6	14.9	36.5	7.6
标准值	10.0 ± 0.6	19.0 ± 1.0	21.6 ± 1.4	20.0 ± 2.0	9.6 ± 1.3	13.8 ± 0.7			

由表 2 可知, 6 种有证标准样品经过 50 mL/次, 重复 3 次洗脱后的结果趋于稳定, 满足证书中标准值的要求; 另外含有不同阳离子交换量的 3 种不同来源的土壤样品, 经 3 次 50 mL/次乙醇洗脱后的

测定结果相对稳定、可靠。表明单个样品的乙醇洗脱剂使用量为 150 mL (均分 3 次) 为佳。

### 2.3 检出限和测定下限

选择水稻土、沙化土为研究基体, 分别称取 1 g

基体土壤和1 g 石英砂制备较低含量的土壤样品10份,平行10次测试结果的标准偏差 $S$ 依次为0.353和0.349 cmol/kg,按照公式 $MDL = t_{(0.99, n-1)} \times S$ 计算方法检出限,查表得 $n = 10$ 时, $t = 2.821$ ,方法检出限计算结果为1.0 cmol/kg,测定下限以检出限的4倍计算<sup>[18]</sup>,结果为4.0 cmol/kg。

## 2.4 精密度与准确度

筛选出GBW07459、GBW07412a、GBW07416a、水稻土、园艺土和沙化土6种代表性土壤样品,按照1.3—1.6步骤平行测定6次,统计测试结果的相对标准偏差(RSD)和相对误差(RE),见表3。

表3 精密度和准确度试验结果( $n = 6$ )

土壤样品	pH值	测定结果/( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						均值/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	RSD/%	RE/%	标准值/ ( $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
		1	2	3	4	5	6				
GBW07416a	4.71 ± 0.09	9.9	9.7	10.4	10.6	10.5	9.8	10.2	3.9	2.0	10.0 ± 0.6
水稻土	5.69	15.8	14.7	14.5	15.5	14.5	15.6	15.1	4.0		
GBW07459	8.61 ± 0.07	13.3	13.9	13.5	13.2	14.2	13.5	13.6	2.8	-1.4	13.8 ± 0.7
沙化土	8.13	7.5	7.8	7.3	6.8	7.6	7.4	7.4	4.6		
GBW07412a	6.80 ± 0.06	21.5	22.2	22.6	20.8	21.7	22.0	21.8	2.9	0.9	21.6 ± 1.4
园艺土	6.63	35.9	36.8	37.2	36.6	34.9	35.5	36.2	2.4		

由表3可知,不同酸碱性的实际土壤(pH值 = 5.69 ~ 8.13)阳离子交换量在7.4 ~ 36.2 cmol/kg范围内,测定结果( $n = 6$ )的相对标准偏差为2.4% ~ 4.6%;代表不同酸碱性特征的标准样品土壤(pH值 = 4.71 ~ 8.61)阳离子交换量在10.0 ~ 21.6 cmol/kg范围内,测定结果与证书标准值的相对误差为-1.4% ~ 2.0%,满足证书合格要求。

## 3 结论

经试验,确定最佳分析条件是:土壤样品粒径为20目,土壤样品与乙酸铵溶液的固液比为2 g:50 mL、乙醇的使用量为150 mL(均分3次)、水蒸气蒸馏的馏出液体积为120 mL,用盐酸标准溶液容量法测定土壤阳离子交换量。在此分析条件下,方法检出限为1.0 cmol/kg,测定下限为4.0 cmol/kg,满足现行标准方法中分类限值的要求,pH值 = 5.69 ~ 8.13的代表性土壤样品测定结果的相对标准偏差为2.4% ~ 4.6% ( $n = 6$ ),pH值 = 4.71 ~ 8.61的土壤标准样品阳离子交换量测定结果均合格,该方法具有良好的适用性。

### [参考文献]

[1] 葛顺峰,彭玲,任怡华,等. 秸秆和生物质炭对苹果园土壤容量、阳离子交换量和氮素利用的影响[J]. 中国农业科学, 2014, 47(2): 366-373.

[2] 王亚宁,李琳. 土壤阳离子交换量在城市土壤质量评价中的应用[J]. 农业开发与装备, 2016, 11(5): 35-37.

[3] 赵翔. 襄阳市农田土壤阳离子交换量的测定与分析[J]. 环境

与发展, 2016, 122(1): 53-55.

[4] 范庆锋,虞娜,张玉玲,等. 设施蔬菜栽培对土壤阳离子交换性能的影响[J]. 土壤学报, 2014, 51(5): 1132-1137.

[5] 张水清,黄绍敏,郭斗斗. 河南三种土壤阳离子交换量相关性及其预测模型研究[J]. 土壤通报, 2011, 42(3): 627-631.

[6] 陈红霞,杜章留,郭伟,等. 施用生物炭对华北平原农田土壤容重、阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响[J]. 应用生态学报, 2011, 22(11): 2930-2934.

[7] 王龙山,韩张雄,王曦婕. 氟化铵交换-差量法测定土壤阳离子交换总量[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(10): 318-319.

[8] 李艳荣,徐蕾. 全自动淋洗-智能蒸馏联合技术检测土壤中阳离子交换量[J]. 环境监控与预警, 2018, 10(2): 30-32.

[9] 沈纯怡,邢伟银. 快速检测土壤阳离子交换量的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2016, 5(1): 144-147.

[10] 王晓春. 太原市代表性区域内土壤阳离子交换量的测定及分析[J]. 陕西科技, 2016, 31(3): 58-60.

[11] 拉毛吉,王玉功,张榕. 乙酸铵离心交换法和乙酸钙离心交换法测定土壤阳离子交换量[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(3): 38-41.

[12] 国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准: HJ 332—2006[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.

[13] 国家环境保护总局. 温室蔬菜产地环境质量评价标准: HJ 333—2006[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.

[14] 国家林业局. 森林土壤阳离子交换量的测定: LY/T 1243—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.

[15] 国家农业部. 中性土壤阳离子交换量和交换盐基的测定: NY/T 295—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.

[16] 国家质量监督检验检疫总局. 移液器: JJG 646—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.

[17] 国家质量监督检验检疫总局. 电子天平检定规程: JJG 1036—2008[S]. 北京: 中国计量出版社, 2008.

[18] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.